# con: 1155, 466, 289

## HYDRAULIC CEMENT COMPOSITION HAVING ULTRAHIGH STRENGTH

Publication number: JP6191918

Publication date:

1994-07-12

**Inventor:** 

YONEZAWA TOSHIO; MITSUI TATEO; NAKAJIMA

MAKOTO; KINOSHITA MITSUO; SHIMONO

TOSHIHIDE; YAMAMOTO TSUNEO

Applicant:

TAKENAKA KOMUTEN CO; TAKEMOTO OIL & FAT

CO LTD

Classification:

- international:

C04B24/16; C04B24/26; C04B24/32; C04B28/02; C04B24/00; C04B28/00; (IPC1-7): C04B28/02;

C04B24/26; C04B24/26; C04B28/02

- european:

C04B24/16; C04B24/26V; C04B24/32; C04B28/02

Application number: JP19930238740 19930830

Priority number(s): JP19930238740 19930830; JP19920286762 19920930

Also published as:

US5466289 (A1) CA2107268 (C)

Report a data error here

#### Abstract of JP6191918

PURPOSE:To obtain a composition having improved workability and applicability and usable for the production of ultrahigh strength mortar and ultrahigh strength concrete by compounding a cement with aggregate, water and a specific cement dispersing agent in a specific manner. CONSTITUTION:This ultrahigh strength hydraulic cement composition contains cement or a binder composed of a mixture of cement and a finely powdered mixing material, an aggregate, water and a cement dispersing agent to be described below. The unit weight of the binder is 400-1,300kg/m<3>, the water/ binder ratio is 10-30% and the amount of the cement dispersing agent is 0.1-2.0 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the binder. This cement dispersing agent is a water-soluble vinyl copolymer obtained by the aqueous radical copolymerization of a monomer expressed by formula I, a monomer expressed by formula II etc., and the ratio of the monomer of formula I to the monomer of formula II, etc., is 45-65 to 8-23 (mol%). In the formula, R<1> is h or CH3, X is SO3M<2>, etc., M<1> is alkali metal, etc., and M<2> is ammonium, etc.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

### (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

### 特開平6-191918

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup> C 0 4 B 28/02	識別記号	庁内整理番号	FΙ	技術表示箇所
24/26	Z E			
// (C 0 4 B 28/02				
24: 26	E	2102-4G	審査請求 未請求	え 請求項の数 5(全 9 頁) 最終頁に続く
(21)出顯番号	特願平5-238740		(71)出願人	
(22)出顧日	平成 5 年(1993) 8 月	130日	(71)出願人	株式会社竹中工務店 大阪府大阪市中央区本町 4 丁目 1 番13号 000210654
(31)優先権主張番号 (32)優先日	特願平4-286762 平 4 (1992) 9 月30 E	1		竹本油脂株式会社 愛知県蒲郡市港町2番5号
(33)優先権主張国	日本(JP)		(72)発明者	
			(72)発明者	社竹中工務店技術研究所内 三井 健郎
			(74)4\m i	東京都江東区南砂2丁目5番14号 株式会 社竹中工務店技術研究所内
			(4)八理人	弁理士 入山 宏正 最終頁に続く

## (54) 【発明の名称 】 超高強度水硬性セメント組成物 (57) 【要約】

【目的】本発明は、水/セメント比を10~30%の超減水域に抑えた超高強度水硬性セメント組成物に、高い流動性及び優れたスランプロス防止効果を与え、したがって作業性及び施工性良く高品質の超高強度硬化体を得ることができる、超高強度水硬性セメント組成物を提供するものである。

【構成】本発明は、セメント又はセメントと微粉末混和材料との混合物からなる結合材、骨材、水及び特定の4種又は5種の単量体をそれぞれ所定の共重合比率となるように水系ラジカル共重合した水溶性ビニル共重合体からなるセメント分散剤を含有する超高強度水硬性セメント組成物であって、結合材の単位量が400~1300kg/m³、水/結合材比が10~30%及び結合材100重量部に対するセメント分散剤の含有量が0.1~2.0重量部であることを特徴としている。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セメント又はセメントと微粉末混和材料との混合物からなる結合材、骨材、水及び下記のセメント分散剤を含有して成る超高強度水硬性セメント組成物であって、結合材の単位量が400~1300kg/m³、水/結合材比が10~30%及び結合材100重量部に対するセメント分散剤の含有量が0.1~2.0重量部であることを特徴とする超高強度水硬性セメント組成物。

セメント分散剤:下記の式1で示される単量体、下記の式2で示される単量体、下記の式3で示される単量体及び下記の式4で示される単量体並びに任意的な単量体として下記の式5で示される単量体を水系ラジカル共重合して得られる水溶性ビニル共重合体であって、該水溶性ビニル共重合体を構成する単量体単位の割合が式1で示される単量体/式2で示される単量体/式3で示される単量体/式4で示される単量体/式5で示される単量体 =45~65/8~23/3~25/5~25/0~15(モル%)で示される単量体に換算した共重合比率である水溶性ビニル共重合体から成るセメント分散剤。

$$\begin{array}{c}
R^1 \\
I \\
CH_2 = C - COOM^1
\end{array}$$

【式2】

【式1】

$$CH_{2}$$

$$CH_{2} = C - CH_{2} X$$

【式3】

$$R^{z}$$
 | CH<sub>2</sub> = C - CH<sub>2</sub> O (CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub> O) R<sup>3</sup> [式4]

$$R^{4}$$
 $CH_{2} = C - COO (CH_{2} CH_{2} O) R^{5}$ 
[ $35$ ]

$$R^{6}$$

$$CH_{z} = COOR^{7}$$

(式1~式5において、

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup>: H又はCH<sub>3</sub>。

R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup>: 炭素数1~3のアルキル基。

 $X: -SO_aM^2$ 又は下記の式 6 で示される有機基。

M<sup>1</sup>: アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム 又は有機アミン。

m:1~30の整数。 n:5~25の整数。)

【式6】

(-SO<sub>3</sub>M<sup>2</sup>及び式6において、

M<sup>2</sup>:アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム 又は有機アミン。)

【請求項2】 微粉末混和材料がシリカヒュームであり、結合材中の該シリカヒュームの割合が1~30重量%である請求項1記載の超高強度水硬性セメント組成物。

【請求項3】 結合材の単位量が500~800kg/m<sup>3</sup>及び水/結合材比が15%以上25%未満のコンクリート組成物である請求項1又は2記載の超高強度水硬性セメント組成物。

【請求項4】 更にポリオキシアルキレングリコールモノアルキルエーテル及び/又はポリオキシアルキレングリコールモノアルケニルエーテルからなる消泡剤を含有する請求項1、2又は3記載の超高強度水硬性セメント組成物。

【請求項5】 水溶性ビニル共重合体が数平均分子量2000~2000の範囲のものである請求項1、2、3又は4記載の超高強度水硬性セメント組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、超高強度モルタルや超高強度コンクリートの製造に適用できる、作業性や施工性が著しく改善された超高強度水硬性セメント組成物に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】従来より、高強度コンクリートの製造を目的として、水/セメント比を小さくし、これによる流動性の低下をセメント分散剤、例えばナフタレンスルホン酸ホルマリン高縮合物塩やメラミンスルホン酸ホルマリン高縮合物塩、更には水溶性ビニル共重合体で補う提案がなされている(特開平1-226757、特開平3-93660)。また従来より、高強度コンクリートの製造を目的として、水/セメント比を小さくし、併せてセメントの他にシリカヒュームや高炉スラグ微粉末等の微粉末混和材料を用いる提案もなされている(特公昭60-59182、特開平3-93660)。

【0003】ところが、上記のような従来提案には、これらで水/セメント比を超減水域に抑えて圧縮強度1100kgf/cm²以上の高品質の超高強度硬化体が得られるような超高強度水硬性セメント組成物を調製しようとしても、充分な流動性が得られず、その経時的低下(以下、スランプロスという)も大きく、したがって作業性や施工性が著しく悪い、実用性のないものしか得られないという欠点がある。

#### [0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようと する課題は、従来提案では、これらで前述したような超 高強度水硬性セメント組成物を調製しようとしても、充分な流動性が得られず、そのスランプロスも大きく、したがって作業性や施工性が著しく悪い、実用性のないものしか得られないという点である。

#### [0005]

【課題を解決するための手段】しかして本発明者らは、 上記の課題を解決するべく鋭意研究した結果、結合材の 単位量、水/結合材比及び結合材に対するセメント分散 剤の含有量を所定範囲とし、且つ該セメント分散剤とし て、特定の4種又は5種の単量体をそれぞれ所定の共重 合比率となるように水系ラジカル共重合した水溶性ビニ ル共重合体を用いることが正しく好適であることを見出 した。

【0006】すなわち本発明は、セメント又はセメントと微粉末混和材料との混合物からなる結合材、骨材、水及び下記のセメント分散剤を含有して成る超高強度水硬性セメント組成物であって、結合材の単位量が400~1300kg/m³、水/結合材比が10~30%及び結合材100重量部に対するセメント分散剤の含有量が0.1~2.0重量部であることを特徴とする超高強度水硬性セメント組成物に係る。

【0007】セメント分散剤:下記の式1で示される単量体、下記の式2で示される単量体、下記の式3で示される単量体及び下記の式4で示される単量体並びに任意的な単量体として下記の式5で示される単量体を水系ラジカル共重合して得られる水溶性ビニル共重合体であって、該水溶性ビニル共重合体を構成する単量体単位の割合が式1で示される単量体/式2で示される単量体/式3で示される単量体/式4で示される単量体/式5で示される単量体/式4で示される単量体/式5で示される単量体/式4で示される単量体/式5で示される単量体/式5で示される単量体/式4で示される単量体/式5で示される単量体=45~65/8~23/3~25/5~25/0~15(モル%)で示される単量体に換算した共重合比率である水溶性ビニル共重合体から成るセメント分散剤。

【0008】 【式1】

$$CH_2 = C - COOM^2$$

【0009】 【式2】

$$CH_3$$

$$CH_3 = C - CH_2 X$$

【0010】 【式3】

$$R^4$$
| CH<sub>2</sub> = C-COO (CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> O) , R<sup>5</sup>
[0012]
[式5]

$$R^{6}$$

$$CH_{2} = COOR^{7}$$

【0013】 (式1~式5において、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^6$ : H又は $CH_{30}$ ,  $R^5$ ,  $R^7$ : 炭素数1~3のアルキル基。

 $X:-SO_3M^2$ 又は下記の式 6 で示される有機基。  $M^1:$ アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム 又は有機アミン。

m:1~30の整数。 n:5~25の整数。) 【0014】 【式6】

-O-SO<sub>3</sub> M<sup>2</sup> 【0015】(-SO<sub>3</sub>M<sup>2</sup>及び式6において、

M<sup>2</sup>: アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム 又は有機アミン。)

【0016】本発明で用いる結合材はセメント又はセメ ントと微粉末混和材料との混合物である。セメントとし ては、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセ メント、中庸熱ポルトランドセメント等の各種ポルトラ ンドセメント、更にはフライアッシュセメント、高炉セ メント、シリカセメント、各種混合セメント等を用いる ことができ、また微粉末混和材料としては、シリカヒュ ーム、高炉スラグ、フライアッシュ等を用いることがで きるが、結合材としてはセメントとシリカヒュームとの 混合物を用いるのが好ましい。この場合、シリカヒュー ムは結合材中で1~30重量%の割合となるように用い るのが好ましく、3~25重量%の割合となるように用 いるのが更に好ましい。シリカヒュームは、その種類や 性状を特に限定されないが、通常ガラス質の二酸化珪素 を主成分とする平均粒子径0.01~1μmのものが使 用される。

【0017】本発明で用いるセメント分散剤としての水溶性ビニル共重合体は、式1で示される単量体、式2で示される単量体、式3で示される単量体及び式4で示される単量体並びに任意的な単量体として式5で示される単量体を水系ラジカル共重合して得られるものである。

【0018】式1で示される単量体としては、(メタ) アクリル酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ア ルカノールアミン塩等が挙げられる。

【0019】式2で示される単量体としては、1)メタリルスルホン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アルカノールアミン塩等のメタリルスルホン酸塩、

2) p - メタリルオキシベンゼンスルホン酸のアルカリ 金属塩、アルカリ土類金属塩、アルカノールアミン塩等 の p - メタリルオキシベンゼンスルホン酸塩が挙げられる。

【0020】式3で示される単量体としては、いずれもエチレンオキサイドの付加モル数が1~30である、好ましくは5~25である、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル等が挙げられる。

【0021】式4で示される単量体としては、いずれもエチレンオキサイドの付加モル数が5~25である、メトキシポリエチレングリコール、エトキシポリエチレングリコール、イソプロポキシポリエチレングリコール等のモノアルコキシポリエチレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化物が挙げられる。

【0022】式5で示される単量体としては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、 プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸エステルが挙げら れる。

【0023】本発明で用いるセメント分散剤としての水 溶性ビニル共重合体は、以上例示したような、式1で示 される単量体、式2で示される単量体、式3で示される 単量体及び式4で示される単量体並びに任意的な単量体 として式5で示される単量体を水系ラジカル共重合して 得られるものであるが、これらの単量体に換算した共重 合比率が、式1で示される単量体/式2で示される単量 体/式3で示される単量体/式4で示される単量体/式 5で示される単量体=45~65/8~23/3~25 /5~25/0~15(モル%)から成るものである。 式5で示される単量体を共重合する場合、その好ましい 共重合比率は1~12モル%である。各単量体の共重合 比率が上記の範囲を外れると、得られる水溶性ビニル共 重合体がセメント分散剤としての所望の効果を発揮しな い。かくして得られる水溶性ビニル共重合体としては、 これをセメント分散剤として用いた場合の超高強度水硬 性セメント組成物に与える流動性及びスランプロス防止 効果の点で、数平均分子量2000~2000 (GP C法、プルラン換算)の範囲のものが好ましい。

【0024】式1~式5で示される各単量体のなかでも、式2で示される単量体と式3で示される単量体とが 重要である。特に式2で示される単量体としてメタリルスルホン酸塩とpーメタリルオキシベンゼンスルホン酸塩とを同時に用いると、得られる水溶性ビニル単量体は、結合材成分としてシリカヒューム、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ等の微粉末混和材料を混合したセメント組成物に対しより一層高い流動性を与える。また式3で示される単量体は、水/セメント比を超減水域に抑えた超高強度水硬性セメント組成物に対し高い流動性を 与える。

【0025】本発明で用いるセメント分散剤としての水 溶性ビニル共重合体は、ラジカル開始剤の存在下に、前 記各単量体を所定の共重合比率となるようにラジカル共 重合することにより得られる。共重合方法としては、水 又は水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を用いた水系溶液 重合により行うことが重要である。具体的には、先ず各 単量体を水に溶解し、各単量体を合計量として10~4 5%含む水溶液を調整する。次に該水溶液を窒素ガス祭 囲気下において、ラジカル開始剤を加え、50~70℃ で5~8時間ラジカル共重合反応させる。かくして水溶 性ビニル共重合体を得る。この際、用いるラジカル開始 剤としては、共重合反応温度下において分解し、ラジカ ル発生するものであれば、その種類は特に制限されない が、水溶性のラジカル開始剤を用いるのが好ましい。か かる水溶性のラジカル開始剤としては、過硫酸カリウ ム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、2,2ーアゾビ ス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等が挙げられる。 これらは、亜硫酸塩やレーアスコルビン酸の如き還元性 物質更にはアミン等と組み合わせ、レドックス開始剤と して用いることもできる。

【0026】本発明の超高強度水硬性セメント組成物 は、結合材、骨材、水及びセメント分散剤を含有して成 るものであるが、結合材の単位量が400~1300kg /m3、また水/結合材比が10~30%、更に結合材1 00重量部に対するセメント分散剤の含有量が0.1~ 2. 0重量部、好ましくは0. 2~1. 8重量部である ものである。超高強度水硬性セメント組成物がコンクリ ート組成物である場合には、結合材の単位量を500~ 800kg/m<sup>3</sup>及び水/結合材比を15%以上25%未満 とするのが好ましく、水/結合材比を15~20%とす るのが更に好ましい。結合材の単位量が400kg/m3未 満であると、所望の超高強度硬化体が得られず、逆に1 300kg/m3を超えると、練り混ぜそれ自体が困難とな る。また水/結合材比が10%未満であると、練り混ぜ それ自体が困難であり、逆に30%を超えると、所望の 超高強度硬化体が得られない。更に結合材100重量部 に対するセメント分散剤の含有量が0.1重量部未満で あると、充分な流動性及びスランプロス防止効果を有す る所望の超高強度水硬性セメント組成物が調製できず、 逆に2重量部を超えると、凝結遅延が大きくなって硬化 不良を引き起こし、場合によっては材料分離を引き起こ して、所望する高品質の超高強度硬化体が得られない。 【0027】本発明の超高強度水硬性セメント組成物に 所望の超高強度を発現させるためには連行空気量が適正 量となるよう調製することが重要である。本発明におい て連行空気量は通常2%以下、好ましくは0.7~1. 5%となるようにする。連行空気を適正量とするため に、本発明の超高強度水硬性セメント組成物は更に消泡 剤を含有することができる。

【0028】かかる消泡剤としてはポリオキシアルキレ ングリコールモノアルキルエーテルやポリオキシアルキ レングリコールモノアルケニルエーテルが挙げられる。 例えば、炭素数が12~20の脂肪族アルコールにエチ レンオキサイドやプロピレンオキサイド等のアルキレン オキサイドを付加して得られるポリオキシアルキレング リコールモノアルキルエーテルやポリオキシアルキレン グリコールモノアルケニルエーテルが挙げられるが、ア ルキレンオキサイドとして、エチレンオキサイドとプロ ピレンオキサイドとをブロック付加したものが好まし い。エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの付加 モル数について本発明は限定するものではないが、通常 脂肪族アルコール1モルに対してエチレンオキサイド2 ~10モル、プロピレンオキサイド30~50モルの範 囲である。有利に適用できる消泡剤の具体例としては、 ポリオキシエチレン(6モル)/ポリオキシプロピレン (40モル) ブロックオレイルエーテルが挙げられる。

【0029】消泡剤の含有割合は、可及的に少ない方が好ましく、結合材に対して通常0.03重量%以下となるようにし、好ましくは0.02重量%以下となるようにする。

【0030】本発明の消泡剤を含有する超高強度水硬性 セメント組成物は、不安定な連行空気が極めて効果的に 除かれることで、より一層高品質の超高強度硬化体を得 ることができる。

【0031】以下、本発明の構成及び効果をより一層具体的にするため、実施例等を挙げるが、本発明が該実施例に限定されるというものではない。尚、以下の実施例等で、部は重量部を、また%は空気量を除き重量%を意味する。

[0032]

【実施例】

試験区分1(セメント分散剤としての水溶性ビニル共重 合体の合成)

・水溶性ビニル共重合体(A-1)の合成 メタクリル酸 5 4 部(0.628モル)、メタリルスル ホン酸ナトリウム18部(0.114モル)、p-メタ リルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム10部(0.04モル)、ポリエチレングリコール(n=8、nはエ チレンオキサイド付加モル数、以下同じ)モノアリルエ ングリコール (n=23) モノメタアクリレート128 部 (0.120モル)、メチルアクリレート11部 (0.128モル)及びイオン交換水260部をフラスコに仕込み、撹拌しながら溶解した。続いて30%の水酸化ナトリウム水溶液84部を投入してメタクリル酸を

ーテル40部(0.098モル)、メトキシポリエチレ

コに仕込み、撹拌しながら溶解した。続いて30%の水酸化ナトリウム水溶液84部を投入してメタクリル酸を中和し、反応系のPHを8.5に調整した。次に反応系の温度を温水浴にて60℃に保ち、反応系内を窒素置換した後、重合開始剤として過硫酸アンモニウムの20%水溶液30部を投入して重合を開始し、4時間反応を行ない、更に過硫酸アンモニウムの20%水溶液15部を投入し、3時間反応を継続して、重合を完結した。そして酸性分解物の中和のため、30%水酸化ナトリウム水溶液3部を投入し、完全中和して、生成物を得た。得られた生成物の未反応モノマーを除くためエバポレーターで濃縮し、更に石油エーテル中に沈殿して濾別した後、真空乾燥して、精製した水溶性ビニル共重合体(A-1)275部を得た。

【0033】水溶性ビニル共重合体(A-1)をUV吸 収、NMR、原子吸光、元素分析、GPC及び滴定等で 分析したところ、カルボキシル価128、元素分析によ るイオウ含有量1.74%、Na。O含有量8.8%、 UV吸収によるpーメタリルオキシベンゼンスルホン酸 ナトリウムの含有比率3.5%であり、またNMR分析 の結果から、各単量体に換算した共重合比率は、メタク リル酸ナトリウム/メタリルスルホン酸ナトリウム/p ーメタリルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム/ポリ エチレングリコール (n=8) モノアリルエーテル/メ トキシポリエチレングリコール (n=23) メタクリレ ート/メチルアクリレート=56/10/3.5/9/ 10.5/11 (モル比) であって、数平均分子量36 00 (GPC法、プルラン換算、以下同じ) であった。 【0034】・水溶性ビニル共重合体 (A-2) ~ (A - 6) 及び (R-1) ~ (R-7) の合成

水溶性ピニル共重合体(A-1)の場合と同様にして、表1記載の水溶性ビニル共重合体(A-2)~(A-6)及び表2記載の水溶性ビニル共重合体(R-1)~(R-7)を得た。

[0035]

【表1】

	単量体の種類及びその共重合比率(モル%)										
種 類 単量体 a		体 a	皇皇	体 b	) 単景体		単量体 d		単量体e	分子量	
	a-1	a-2	b-1	b-2	c-1	c-2	d-1	d-2	e-1		
A-1		56	10	3.5	9		10.5		11	3600	
A-2		60	8	5	15		10		2	5600	
A-3		55	13		12		12		8	2800	
A-4		51	11			15		20	3	8400	
A-5	61		9	3		10	11		6	12000	
A-6		60	15		15		10			5200	

[0036]

【表2】

	単量体の種類及びその共重合比率(モル%)									
種類	单型	体a	単量	体 b	星星	体c	単量	件 d	単量体θ	分子量
	a-1	a-2	b-1	b-2	c-1	c-2	d-1	d-2	e-1	
R-1		70					30			80,00
R-2		60	10				20		10	3500
R-3		60			20		10		10	10000
R-4	50		2			33	15			4500
R-5	35			20	10			15	20	25000
R-6		63	8				29			5800
R-7	70_		12			**	5⁄1.≭#B.1	18,	₽## L 1 ~	7500

単量体 a ~ e: それぞれ前記の式 1 ~式 5 で示される単量体

a-1:アクリル酸ナトリウム

a-2:メタクリル酸ナトリウム

b-1:メタリルスルホン酸ナトリウム

b-2:p-メタリルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム

c-1:ポリエチレングリコール (n=8) モノアリル エーテル

c-2: ポリエチレングリコール (n=4) モノアリルエーテル

d-2: メトキシポリエチレングリコール (n=9) メタクリレート

e-1:メチルアクリレート

【0038】・消泡剤の合成

撹拌式オートクレーブにオレイルアルコール75g及び水酸化カリウム3.2gを仕込み、系内を窒素置換した後、120~140℃で1~5kg/cm²Gの圧力下に、エチレンオキサイド75gを圧入付加した後、更に続けてプロピレンオキサイド670gをブロック付加した。次いで、アルカリ触媒をマグネシウムシリケート粉末で吸

オキサイド6モル及びプロピレンオキサイド40モル付加物を得た。

【0039】試験区分2(モルタル組成物の調製及び評価)

・モルタル組成物の調製

表3に記載した2種の調合条件で、ホバートミキサーに、普通ポルトランドセメント、シリカヒューム、細骨材、水及びセメント分散剤としての試験区分1で合成した水溶性ビニル共重合体を投入して練り混ぜ、モルタル組成物を調製した。使用したセメント分散剤としての水溶性ビニル共重合体の種類及び添加量は表4及び表5に示した。

【0040】・評価方法

調製した各モルタル組成物について、静止フロー値を下 記のように測定し、また材令7日及び28日後の圧縮強 度をJIS-R5201にしたがって測定した。結果を 表4及び表5に示した。

静止フロー値: JIS-A5201にしたがって、混練り直後及び静置状態で60分後のフロー値を測定した。 フロー値が大きい程、流動性が良いことを示す。

[0041]

【表3】

	水/結合材	結合材中の	使	用材料(单	位量 kg/n	")
調合	の比率	シリカヒュ	結	合 材		
条件		ームの割合			水	細骨材
	(%)	(%)	セメント	シリカヒュー』	4	
1	19	10	1093	123	231	939
2	19	20	954	240	227	926

【0042】表3において、

U (比重= 2. 20、平均粒子径0. 1 μ m)

結合材:セメント+シリカヒューム

細骨材:大井川砂(比重=2.63、FM=2.71)

セメント:普通ポルトランドセメント (比重=3.1

[0043]

6)

【表4】

シリカヒューム:エルケム社製のマイクロシリカ940

実施例	調合	セメント	分散剤	静止フロー	値(nn)	圧縮強度	(kgf/cm <sup>1</sup> )
No.	条件	種類	添加量	混練り直後	60分後	材令 7日	材令28日
1	1	A-1	0.9	320	312	980	1360
2	1	8-4	1.0	323	310	1030	1410
3	1	A-3	1.4	321	309	990	1390
4	1	A-4	1.6	316	305	920	1370
5	1	A-5	1.3	325	308	1010	1400
6	1	A-6	1.0	325	313	1040	1430
7	2	A-1	1.0	325	320	1040	1450
8	2	A-2	1.2	328	322	1060	1490
					【表 5 】		

[0044]

比較例	調 合	セメント	分散剂	静止フロー	值(00)	圧縮強度	(kgf/cm <sup>t</sup> )
No.	条件	種類	添加量	混練り直後	60分後	材令 7日	材令28日
1	1	R-1	2.5	*3	-	_	_
2	1	R-2	2.2	220	130	840	1100
3	1	R-3	2.5	<b>*</b> 3		_	_
4	1	R-4	2.5	250	140	850	1120
5	1	R-5	2.5	<b>*</b> 3		_	-
6	6 2 R-2		2.5	<b>*</b> 3	*3		-
7	7 2 R-4		2.5	*3	_		-

【0045】表4及び表5において、

セメント分散剤の添加量:結合材に対する固形分比率 (%)

\*2:ナフタレンスルホン酸ホルマリン高縮合物塩

\*3:スラリー化せず練り混ぜ不可

【0046】試験区分3 (コンクリート組成物の調製及び評価)

・コンクリート組成物の調製

表6に記載した2種の調合条件で、50リットルのパン型強制ミキサに、セメント、シリカヒューム、細骨材及び粗骨材を投入し、更にセメント分散剤としての試験区分1で合成した水溶性ビニル共重合体及び消泡剤を練り混ぜ水と共に投入して、20℃で3分間練り混ぜ、コンクリート組成物を調製した。使用したセメント分散剤としての水溶性ビニル共重合体の種類及び添加量は表7及

び表8に示した。

【0047】・評価方法

調製した各コンクリート組成物について、スランプ、空気量、材令7日及び28日後の圧縮強度を、それぞれJIS-A1101、JIS-A1128、JIS-A1108にしたがって測定した。スランプについては、練り混ぜ直後及び静置状態で60分後のものについて測定した。またコンクリート組成物の粘性を評価するため、練り混ぜ直後に、Lフロー速度を測定した。Lフロー速度は特開平1-297529で提案されているL型フロー試験法で測定した値であり、Lフロー速度が大きい程、コンクリートの粘性が低く、作業性がよいことを示す。結果を表7及び表8に示した。

[0048]

#### 【表6】

水/結合材結合材中の目標細骨材率 使用材料 ( 单位量kg/m³) 調合の比率 シリカヒュスラ 合 材 条件 - ムの割合ンプ 水 細骨材粗骨材 (%) (%) (cn) (%) セメント シリカヒューム 3 19 10 25 35.6 140 568 1018 19 20 25 35.6 589 148 140 560 1002

【0049】表6において、

細骨材:大井川砂 (比重=2.63、FM=2.71)

結合材:セメント+シリカヒューム

粗骨材:段戸産砕石(比重=2.61、FM=6.6

セメント:普通ポルトランドセメント (比重=3.1

5)

[0050]

シリカヒューム:エルケム社製のマイクロシリカ940

【表7】

U (比重=2.20、平均粒子径0.1μm)

実施例調合 セメント		消泡剤	スラ	ンプ	空気量	L フロー	圧縮強度			
		分間	放剤		(с	(cn)		速度	(kgf	/cm*)
No.	条件	種 類	添加量	の有無	直 後	60分後	(%)	(cm/秒)	材令 7日	材令28日
9	3	A-1	0.8	有	25.4	24.2	0.9	1.5	970	1320
10	3	A-2	1.1	有	25.0	23.9	1.3	1.4	940	1290
11	3	A-3	1.3	有	25.2	23.2	1.1	1.4	960	1330
12	3	A-4	1.5	有	24.8	23.0	1.2	1.4	950	1310
13	3	<b>A-</b> 5	1.2	有	25.7	24.0	1.0	1.5	1020	1380
14	3	A-6	1.1	有	25.2	24.0	0.8	1.5	970	1330
15	4	4-1	1.0	有	25.5	25.0	1.0	1.6	1060	1490
16	4	<b>A-2</b>	1.3	有	25.3	25.1	1.1	1.7	1040	1460
17	3	A-1	0.8	無	25.6	24.1	1.9	1.5	910	1290
18	3	A-2	1.1	無	25.1	23.8	2.0	1.5	900	1260

[0051]

【表8】

比較例	調合	セメ	ント	消泡剤	スランプ		空気量	L フロー	圧縮強度	
		分曹	放剤		(c	m)		速度	(kgf	/em²)
No.	条件	種類	添加量	の有無	直 後	60分後	(%)	(cm/秒)	材令 7日	材令28日
8	3	R-1	2.5	無	. <b>*3</b>	_	<b>—</b> .	,	-	_
9	3	R-2	2.6	無	25.1	20.3	2.1	0.7	810	1100
10	3	R-3	2.5	無	*3	-	-	-	-	-
11	3	R-4	2.5	無	*3	-	-	-	-	-
12	3	R-5	2.5	無	*3	_	-	-	_	-
13	3	*2	2.3	無	25.7	20.7	1.9	0.6	830	1120
14	3	A-1	2.4	無	27.8	-	2.3	_	660	890
15	4	R-2	2.5	無	*3	_	-	-		_
16	3	R-6	2.0	無	25.2	13.6	2.4	0.9	860	990
17	3	R-7	2.0	無	25.2	12.9	2.5	1.0	850	970
18	4	R-6	1.5	無	*3	-	-	_	_	-
19	4	R-7	1.5	無	*3	_	_	_	_	-

【0052】表7及び表8において、

セメント分散剤の添加量:結合材に対する固形分比率

(%)

消泡剤の有無:消泡剤の有は、試験区分1で合成したオ レイルアルコールのエチレンオキサイド6モル及びプロ ピレンオキサイド40モル付加物を結合材に対して0.

005重量%添加した

\*2:ナフタレンスルホン酸ホルマリン高縮合物塩

\*3:スラリー化せず練り混ぜ不可

比較例14:骨材が分離した

[0053]

【発明の効果】既に明らかなように、以上説明した本発

明には、水/セメント比を10~30%の超減水域に抑えた超高強度水硬性セメント組成物に、高い流動性及び優れたスランプロス防止効果を与え、したがって作業性及び施工性良く高品質の超高強度硬化体を得ることができるという効果がある。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号 庁内整理番号

C O 4 B 24:26)

Z 2102-4G

FΙ

技術表示箇所

(72) 発明者 中島 誠

東京都江東区南砂2丁目5番14号 株式会社竹中工務店技術研究所内

(72) 発明者 木之下 光男

愛知県豊川市為当町椎木308番地

(72) 発明者 下野 敏秀

愛知県蒲郡市形原町下市場1番地の3

(72)発明者 山本 常夫

愛知県豊橋市町畑町宇町畑1番地の76